



OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 022541:
 (43) Date of publication of application: 12.10.

(51) Int. Cl C23C 14/02

C08J 7/00, C08J 7/00, C23C 14/08

(21) Application number: 01077361

(22) Date of filing: 29.03.1989

(71) Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER LTD

(72) Inventor: ITO TETSUO
YASUDA KENJI

(54) SURFACE TREATMENT

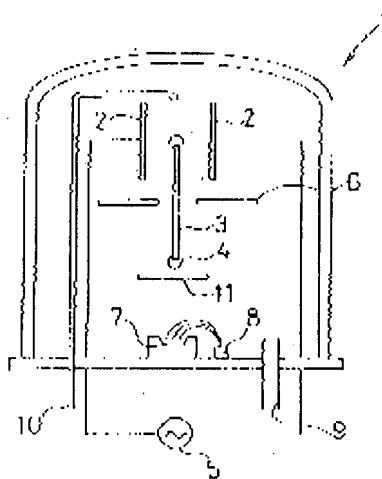
(57) Abstract:

PURPOSE: To form hydrophilic films having excellent durability on the surface of substrates by placing various kinds of base materials into a vacuum reaction chamber and generating plasma by electrodes provided on both sides thereof to reform the surface of the base materials, then subjecting various kinds of inorg. oxides to vapor deposition by an electron beam.

CONSTITUTION: The inside of the reaction chamber 1 is evacuated to a vacuum and the base material 4 of a film shape, sheet shape, etc., mounted to a rotary holder 3 is placed between two pieces of the electrodes 2 and 2 and gas, such as oxygen or ozone, is introduced from a gas introducing port 10 into the chamber. Plasma is discharged between the electrodes 2 and 2 by a power source 5 to treat the surface of the base material 4. The inorg. oxides, such as SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MoO₃, WC, ZrO₂, SnO₂, and glass, put into a boat 7 are irradiated with the electron beam

8 and are thereby evaporated so that the th thereof are formed on the surface of the base r 4. The hydrophilic films having the excellent d are thus formed. The surface of the base ma may be reformed by irradiating the same with l in this method.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio





OrderPatent

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-254150

⑫ Int. Cl.⁵

C 23 C 14/02

C 08 J 7/00

C 23 C 14/08

識別記号

3 0 4

3 0 6

府内整理番号

8722-4K

8720-4F

8720-4F

8722-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)10月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

特許出願書類の提出

特許出願書類の提出

⑦発明者 安田 健二 東京都中央区築地2丁目11番24号、日本合成ゴム株式会社
内

⑧出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑨代理人 弁理士 奥山 尚男 外2名

明細書

1. 発明の名称

表面処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基材表面に、酸素および/またはオゾンの存在下で紫外線を照射するか、または非重合性のガスプラズマで処理して基材表面を改質したのち、該基材表面上に無機酸化物薄膜を形成することを特徴とする表面処理方法。

(2) 基材表面に、真空下、酸素および/またはオゾンの存在下で紫外線を照射しながらプラズマ処理することを特徴とする表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、各種基材表面を処理する方法に関し、詳しくはフィルム、シート、繊維状物あるいは各種成形品の基材の表面に、耐久性の優れた親水性被膜を形成する方法に関する。

b. 従来の技術

基材表面に親水性の被膜を形成して帯電防止性や

防塵性を付与し、さらには汚れの吸着を防止する表面処理方法は、従来、数多く提案されている。例えば基材表面に親水性のプラズマ重合膜や無機酸化物膜を形成する方法、物理的あるいは化学的処理方法によって基材表面を酸化する方法、基材表面を放射線、プラズマ、光照射などによって発起したのち親水性の樹脂被膜を形成する方法などがある。

c. 発明が解決しようとする課題

しかしながら、上記の如き表面処理方法には、初期の親水性は良好であっても、繰り返し使用している間に親水性が減退してしまうという問題がある。

例えばコンタクトレンズは、違和感なく装用するために、酸素、窒素などの非重合性ガスのガスプラズマ処理や酸処理によって、その表面を親水性にする方法がある。しかし、これらの方法による効果は一時的であり、コンタクトレンズをしばらく空気中に放置するだけで、処理効果は損なわれるという欠点がある。

また、コンタクトレンズ表面に、親水性のプラズマ重合膜あるいは酸化珪素、酸化アルミニウムなど

の無機酸化物膜を真空蒸着、イオンプレーティングなどによって形成し、その表面を親水性にする方法もある。しかし、この方法では、コンタクトレンズとプラズマ重合膜や無機酸化物膜との接着性が十分でないために、繰り返し使用している間に、プラズマ重合膜や無機酸化物薄膜が剥離してしまうという欠点がある。

また、コンタクトレンズ表面を非重合性のガスする方法なども開発したものの、耐久性も乏しくそのままでは商品として販売するには至らなかった。

機質複合膜22を形成する硬質被膜の形成方法が開示されている。この方法によると、プラスチック基体面上に優れた耐久性を有する硬質被膜を形成することができる。

しかしこの方法は、有機ポリマー層のプラスチッ

ク基体への密着性が良好ではないため、無機質硬質被膜のプラスチック基体への密着性も低下するという問題がある。

d. 課題を解決するための手段

すなわち本発明は、基材表面に、酸素および／またはオゾンの存在下で紫外線を照射するか、または非重合性のガスプラズマで処理して基材表面を改質したのち、該基材表面上に無機酸化物薄膜を形成することを中心とする新規な方法（以下「本発明」といふ）である。被膜形成方法は、真空蒸着法によることもあるが、主としてガスプラズマによることである。

外線ランプとして、1600~4000オングストロームの波長域を有する低圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、カーボンアーキ灯、特開昭58-12128号に開示されるような重水素ランプなどを用いることができる。特に、本発明においては、1650

- 3 -

~2050オングストロームおよび2350~2750オングストロームの2種の波長の紫外線を発生させるランプを用いることが好ましい。なお、これらのランプより照射する紫外線の照射量は、0.01J/cm²以上特に0.1~5J/cm²が好ましい。ここで、酸素および／またはオゾンの存在下で紫外線を照射する際の酸素濃度は、1容量%以上、好ましくは10~100容量%、オゾン濃度は、0.01容量%以上、好ましくは0.5~10容量%であることが好ましい。ここで紫外線の照射量が少なく、酸素およびオゾンの濃度が低いと、本発明の効果を十分に發揮することが困難である。

なお、紫外線照射時間は、通常、1~120分、好ましくは5~60分であり、照射時間が長時間にわたるときは、照射を間欠的に、例えば5分照射して5分消燈するなどの方法を採用すると、被処理物である基材の光または熱による劣化を防ぐことができる。

また、照射時の基材近傍の温度は、通常、5~200℃、好ましくは15~100℃である。

本発明の方法(I)のプラズマに用いられる非重合性のガスとしては、空気、酸素、窒素、アンモニアな

- 4 -

どを挙げることができ、これらは2種以上混合して用いることもできる。

本発明の方法(I)において、プラズマ処理の条件は、通常のプラズマ処理における条件と同様であり、特に限定されるものではないが、例えば真空度10mTorr~10Torr、周波数50Hz~50MHz、放電電力0.2~10Wが好ましく、処理時間は30秒~30分が適当である。

上記プラズマ処理には、例えば第1図に示すように、ベルジャーにより構成される反応容器1内に互いに対向する一対の電極2、2を設け、その間に回転ホルダー3によって基材4を保持し、各電極2、2には例えば交流電源5を接続して、これによって電極2、2間にプラズマを発生させる装置を用いることができる。なお、6は遮蔽板、7は無機酸化物などの蒸発源を入れる容器であるポート、8は蒸発源を蒸発させるための電子ビーム源、9は排気管、10はガス導入管、11は無機酸化物薄膜の厚さをコントロールするためのシャッターである。

本発明の方法(I)において、紫外線照射またはプラズマ処理に引き続いて行なう無機酸化物薄膜の形成

- 5 -

- 6 -

は、無機酸化物として酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、ガラスなど、あるいはこれらの2種以上の混合物を用いて行なうことができる。

これらの無機酸化物薄膜の形成は、真空蒸着、イオンプレーティング、スペッタリングなどの通常の薄膜形成技術を用いて行なうことができる。

この場合、該無機酸化物薄膜の厚さは、50~500ナノメートル程度であるが、これより薄い場合は、その表面が、該酸化物の表面に露出する部分が増加するため、該酸化物の表面が劣化する。したがって、該酸化物の表面を保護するためには、該酸化物の表面に該無機酸化物薄膜を形成する。

本発明の方法(I)によって表面処理を施すことのできる基材は、例えばフィルム、シート、織維状物あるいは各種成形品であり、特に限定されるものではない。また、処理する基材の材質も限定されず、例えば硬質のプラスチック、軟質のゴム状物などの

裏面を処理することができる。

特に、ポリメチルメタクリレート、ポリジメチルシロキサンなどからなる眼内レンズ、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、シロキサンメタクリレート、フルオロメタクリレートなどからなるハードコンタクトレンズおよびソフトコンタクトレンズに対して本発明の方法(I)を好適に適用することができる。

次に、本発明の方法(II)について、前と同様、所要時間は、10~120分であるが、該酸素量は、10~100ppmである。

該酸素量が10ppm未満では、該酸化物の表面が劣化する。

本発明の方法(II)において、紫外線の照射量が少なく、酸素量、オゾン量が少ないと、本発明の効果を十分に発揮することが困難である。特に、酸素やオゾンの不存在下では強度の紫外線量が必要となり、基材の劣化を引き起こすことになる。

- 7 -

- 8 -

さらに、酸素やオゾンとともに空気、窒素、アンモニアなどの非重合性のガスあるいは炭化水素、アルコール、ラジカル重合性单量体などの重合性のガスを用いることができる。

ここで、炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタンなどの飽和炭化水素、エチレン、ブロビレン、ブタジエン、ベンゼン、アセチレン、ジビニルアセチレンなどの不飽和炭化水素を、アルコールとしては、アリルアルコール、2-ブロビル-1-オールなどを、ラジカル重合性单量体としては、N-ビニルビロリドン、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリルアミド、メタクリル酸ビニルなどを挙げることができる。

本発明の方法(II)におけるプラズマ処理条件は通常のプラズマ処理における条件と同様でよく、特に限定されるものではないが、例えば真空度10mTorr ~ 10Torr、周波数50Hz~50MHz、放電電力0.2 ~ 10Wが好ましい。

紫外線を照射しながらプラズマで処理する時間は、通常、1~180分、好ましくは5~120分であり、照射時間が長時間にわたるときは照射を間欠的に、例えば5分照射して5分消灯するなどの方法を採用すると被処理である成形品の光による劣化を防ぐことができる。また、照射時の基材の温度は、通常、5~200°C、好ましくは15~100°Cである。

本発明の方法(II)においては、プラズマ処理と紫外線照射が同時に実行されることが必要であるが、プラズマで処理する前に紫外線を照射しておき、引続き紫外線を照射しながらプラズマで処理することも可能であり、また、プラズマで処理しながら途中から紫外線を照射することも可能である。

本発明の方法(II)において使用する、同一反応容器内に平行平板型電極を備えたプラズマ処理装置と1600~4000オングストロームの波長域を有する紫外線照射装置を備えた表面処理装置の1例を第2図に示す。本装置は、ベルジャーにより構成される反応容器31内に互いに対向する一対の電極34、34と遮蔽板32を介して上部に互いに対向する一対の紫外線ラ

- 9 -

- 10 -

ンプ35、35を設け、中央に回転軸を有する回転ホルダー33に基材40を保持する。電極間には、例えば交流電源36を接続してこれによって電極34、34間にプラズマを発生させると共に紫外線ランプ35に接続した電源ボックス37によって紫外線を照射する。なお、38は排気管、39はガス導入管である。

なお、本発明の方法(2)によって表面処理を施すことのできる基材としては、前記方法(1)と同様のものを使えることとする。

実施例1
第1図に示す反応容器1を用い、回転ホルダー3により、基材である幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート板4を電極2、2間に保持し、ポート7中に酸化珪素粉末を入れ、酸素を10cc(STP)/min.で反応容器1内に導入しながら、反応容器1内を50mTorrの真空度に保ち、電極2、2に交流電力10KHzを加えてプラズマを発生させて5分間処理したのち、真空度を 1×10^{-4} Torrまで上げ、ポート7に電子ビームを当てて、基材4の表面に酸化アルミニウムを1000オングストロームの厚さで蒸着させた。

- 1 -

持し、ポート7中に酸化アルミニウム粉末を入れ、酸素を10cc(STP)/min.で反応容器1内に導入しながら、反応容器1内を50mTorrの真空度に保ち、電極2、2に交流電力10KHzを加えてプラズマを発生させて5分間処理したのち、真空度を 1×10^{-4} Torrまで上げ、ポート7に電子ビームを当てて、基材4の表面に酸化アルミニウムを1000オングストロームの厚さで蒸着させた。

処理した基材4について、実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-1に示す。

実施例3

第1図に示す反応容器1を用い、回転ホルダー3により基材である幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート板4を電極2、2間に保持し、ポート7中に酸化モリブデンを入れ、酸素を10cc(STP)/min.で反応容器1内に導入しながら、反応容器1内を50mTorrの真空度に保ち、電極2、2に交流電力10KHzを加えてプラズマを発生させて5分間処理したのち、真空度を 1×10^{-4} Torrまで上げ、

- 13 -

に交流電力10KHzを加えてプラズマを発生させて5分間処理した。次いで真空度を 1×10^{-4} Torrまで上げ、ポート7に電子ビーム源8で発生させた電子ビームを当てて、基材4の表面に酸化珪素を1000オングストロームの厚さで蒸着させた。

処理した基材4について、空気中に放置した場合の親水性の経時変化および表面の耐久性を、評価した。なお、親水性は、水の接触角を求めることにより評価することができる。次の装置構成、測定条件、測定法によれば、親水性を測定することができる。

実施例2
第1図に示す反応容器1を用い、回転ホルダー3によつて基材である幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリジメチルシロキサン板4を電極2、2間に保

- 12 -

ポート7に電子ビームを当てて、基板4の表面に酸化モリブデンを2000オングストロームの厚さで蒸着させた。

処理した基材4について、実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-1に示す。

実施例4

基材である幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリジメチルシロキサン板4の両側から低圧水銀灯を用い、波長が1849オングストロームおよび2537オングストロームを主とする紫外線を大気中、室温下で15分間照射したのち、直ちに第1図に示す反応容器を用い、回転ホルダー3に基材を取り付け、実施例1と同様の条件で酸化珪素を蒸着させた。

なお、紫外線の照射量は2.5J/cm²であった。

処理した基材4について、実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-1に示す。

比較例1

第1図に示す反応容器1を用い、回転ホルダー3

- 14 -

によって基材である幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5 mmのポリジメチルシロキサン板4を電極2、2間に保持し、ポート7中に酸化アルミニウム粉末を入れ、真空中度を 1×10^{-6} Torrまで上げ、ポート7に電子ビームを当てて、基材4の表面に酸化アルミニウムを1000オングストローム蒸着させた。

処理した基材4について、実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-1に示す。

空気中放置1カ月	20度	28度	28度	20度	26度
空気中放置3カ月	20度	28度	28度	20度	28度
耐久性	32度	34度	34度	30度	105度

実施例5

第2図に示す反応容器31を用い、回転ホルダー-33

- 15 -

でプラズマを発生させて30分間処理した。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-2に示す。

実施例7

第2図に示す反応容器31を用い、回転ホルダー-33に基材として幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5 mmのポリメチルメタクリレート板40を保持し、紫外線ランプ35、35として錫オーク社製 VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線を10分間照射したのち、引き継ぎ紫外線を照射しながら酸素を10cc(STP)/min.で反応容器31内に導入し、反応容器31内を 5×10^{-6} Torrの真空中度に保ち、電極34、34に交流電力10kHzを加えてプラズマを発生させて10分間処理した。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-2に示す。

実施例8

第2図に示す反応容器31を用い、回転ホルダー-33に基材として幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5 mmのポリ

メチルメタクリレート板40を保持し、紫外線ランプ35、35として錫オーク社製 VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線を照射し、同時に酸素を10cc(STP)/min.で反応容器31内に導入しながら、反応容器31内を 5×10^{-6} Torrの真空中度に保ち、電極34、34に交流電力10kHzを加えてプラズマを発生させて15分間処理した。

かでしもむれせねば、いかに、お内規は、お門上にかま

35として錫オーク社製 VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線を5分照射、10分消灯をくりかえし、同時に酸素を10cc(STP)/min.で反応容器31内に導入しながら、反応容器31内を 5×10^{-6} Torrの真空中度に保ち、電極34、34に交流電力10kHzを加え

- 16 -

メチルメタクリレート板40を保持し、酸素を10cc(STP)/min.で反応容器31内に導入し、反応容器31内を 5×10^{-6} Torrの真空中度に保ち、電極34、34に交流電力10kHzを加えてプラズマを発生させて10分間処理したのち、引き継ぎプラズマを発生させながら、紫外線ランプ35、35として錫オーク社製 VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線照射とプラズマ処理とを10分間行なった。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-2に示す。

実施例9

第2図に示す反応容器31を用い、回転ホルダー-33に基材として幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5 mmのポリメチルメタクリレート板40を保持し、紫外線ランプ35、35として錫オーク社製 VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線を照射し、同時に酸素を10cc(STP)/min.で、メタンを10cc(STP)/min.で反応容器31内に導入しながら、反応容器31内を 10×10^{-6} Torrの真空中度に保ち、電極34、34に交流電力10kHz

- 17 -

- 18 -

を加えてプラズマを発生させて30分間処理した。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-2に示す。

実施例10

第2図に示す反応容器31を用い、回転ホルダー33に基材として幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート板40を保持し、紫外線ランプ35、35として錫オーラー社製 VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線を15分間照射した。なお、反応容器内は 5×10^{-3} Torrの真空中に保った。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-2に示す。

比較例2

第2図に示す反応容器31を用い、回転ホルダー33

- 19 -

に基材として幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート板40を保持し、紫外線ランプ35、35として錫オーラー社製 VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線を10分間照射したのち、酸素を10cc(STP)/min.で反応容器31内に導入し、反応容器31内を 5×10^{-3} Torrの真空中に保ち、電極34、34に交流電力10kHzを加えてプラズマを発生させて10分間処理した。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性について調べた。結果を表-2に示す。

比較例5

第2図に示す反応容器31を用い、回転ホルダー33に基材として幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート板40を保持し、酸素を10cc(STP)/min.で反応容器31内に導入し、反応容器31内を 5×10^{-3} Torrの真空中に保ち、電極に交流電力10kHzを加えてプラズマを発生させて10分間処理したのち、紫外線ランプ35、35として錫オーラー社製

に基材として幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート板40を保持し、紫外線ランプ35、35として錫オーラー社製 VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線を15分間照射した。なお、反応容器内は 5×10^{-3} Torrの真空中に保った。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-2に示す。

実施例3

第2図に示す反応容器31を用い、回転ホルダー33に基材として幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート板40を保持し、紫外線ランプ35、35として錫オーラー社製 VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線を10分間照射したのち、酸素を10cc(STP)/min.で反応容器31内に導入し、反応容器31内を 5×10^{-3} Torrの真空中に保ち、電極34、34に交流電力10kHzを加えてプラズマを発生させて10分間処理した。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性を調べた。結果を表-2に示す。

比較例4

- 20 -

VUV-040/A-2.2U 6灯を用い、30mmの距離から紫外線照射を10分間行なった。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性について調べた。結果を表-2に示す。

比較例6

第2図に示す反応容器31を用い、回転ホルダー33に基材として幅10mm、長さ20mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート板40を保持し、酸素を10cc(STP)/min.で、メタンを10cc(STP)/min.で反応容器31内に導入しながら、反応容器31内を 10×10^{-3} Torrの真空中に保ち、電極34、34に交流電力10kHzを加えてプラズマを発生させて30分間処理した。

処理した基材40について実施例1と同様に親水性の経時変化および表面の耐久性について調べた。結果を表-2に示す。

- 21 -

- 22 -

	比 較 例	接觸角					
		10度	2度	3度	4度	5度	6度
処理直後	6度	23度	6度	8度	48度	49度	18度
空気中放置一週間	14度	11度	52度	54度	48度	45度	
空気中放置1ヶ月	18度	19度	58度	66度	64度	60度	52度
空気中放置3ヶ月	18度	19度	65度	66度	64度	63度	54度
耐久性	20度	22度	66度	64度	65度	62度	60度

- 2 3 -

- 2 4 -

り形成された親水性薄膜の断面図である。

- 1, 31……反応容器、 2, 34……電極、
- 3, 33……回転ホルダー、 4, 40……基材、
- 5, 36……交流電源、 6, 32……遮蔽板、
- 7……ポート、 8……電子ビーム源、
- 9, 38……排気管、 10, 39……ガス導入管、
- 11……シャッター、 12……改質膜、
- 13……無機質膜、 35……紫外線ランプ、
- 37……電源ボックス。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 裏山尚男



(ほか2名)

- 2 5 -

8. 発明の効果

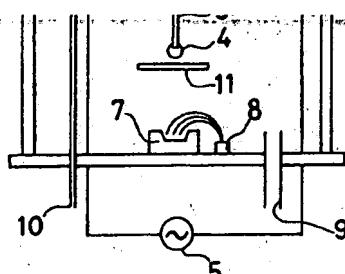
本発明の方法(1)によると、基材表面に親水性薄膜が形成され、この親水性薄膜は、空気中に放置しても親水性の経時変化がなく、また、繰り返し洗浄しても剥がれたり、摩耗によって親水性が減退することがない。

また、本発明の方法(2)によると、紫外線とプラズマによる相乗効果で空気中に放置しても親水性の経時変化はなく、また、繰り返し洗浄あるいは摩擦によっても剥がれたり、摩耗を防ぐことができる。

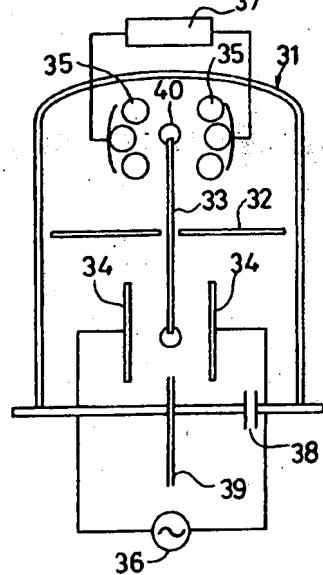
本発明の方法によれば、基材表面に形成される

第1図および第2図は、本発明においてのプラズマ処理を行なう装置の概念図、第3図は、本発明の実施例におけるスポンジテストの方法を説明するための装置の概念図、第4図は従来方法により形成された硬質被膜の断面図、第5図は本発明の方法によ

第1図



第2図



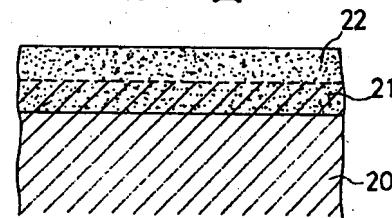
第3図

電極

14

15

第4図



第5図

